

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-309918

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl. B32B 15/08
H05K 3/38

(21)Application number : 07-122587 (71)Applicant : NIPPON DENKAI KK

(22)Date of filing : 22.05.1995 (72)Inventor : YOKONO ATARU
YOKONO HARUKI
MIYAMA MASAHIRO
NARISHIMA RYOICHI
IIDA TAKUYA
ENDO YASUHIRO

(54) COPPER CLAD LAMINATED SHEET, PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME AND PRODUCTION OF THEM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a copper clad laminated sheet wherein copper foil and an insulating layer are strongly bonded even if roughening treatment is not applied to the copper foil.

CONSTITUTION: In a copper clad laminated sheet wherein copper foil is laminated and bonded to the single surface or both surfaces of a laminated base material, the laminated base material is bonded to the copper foil (a) by an adhesive (b) composed of a peroxide curable resin compsn. through an adhesive substrate composed of a silane coupling agent represented by QRSiXYZ (wherein Q is a functional group reacting a peroxide curable resin compsn., R is a bonding group connected to Q and a silicon atom and X, Y and Z are a hydrolyzable group or hydroxyl group bonded to a silicon atom) or a thiol type coupling agent or the laminated base material composed of the peroxide curable resin compsn. and also used as an adhesive is directly bonded to the copper foil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 0 9 9 1 8

(43) 公開日 平成8年 (1996) 11月26日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	15/08		B 3 2 B	15/08
				J
				R
H 0 5 K	3/38	7511 - 4 E	H 0 5 K	3/38
		7511 - 4 E		B
				C

審査請求 未請求 請求項の数 3 0 O L

(全 2 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-122587

(22) 出願日 平成7年 (1995) 5月22日

(71) 出願人 000232014

日本電解株式会社

東京都文京区本郷四丁目9番25号

(72) 発明者 横野 中

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72) 発明者 横野 春樹

埼玉県与野市本町東5丁目22番14号

(72) 発明者 美甘 昌宏

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅張積層板とそれを用いたプリント回路板およびこれらの製法

(57) 【要約】

【目的】 銅箔に粗化处理を施さなくとも、銅箔と絶縁層とが強固に接着した銅張積層板の提供にある。

【構成】 積層基材の片面または両面に銅箔が積層接着された銅張積層板において、(a)前記銅箔上に下式〔1〕

(但し、式中Qは過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、RはQとケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Zはケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す)で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤よりなる接着性下地を介し、(b)過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている銅張積層板にある。

【化15】

Q R S i X Y Z

…〔1〕

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 積層基材の片面または両面に銅箔が積層接着された銅張積層板において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

【化 1】

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

（但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤よりなる接着性下地を介し、

b. 過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている、ことを特徴とする銅張積層板。

【請求項 2】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

【化 2】

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

（但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤である請求項 1 に記載の銅張積層板。

【請求項 3】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレンまたはエチレン- α -オレフィンコポリマ、あるいはエチレン- α -オレフィンジエンターポリマをベースポリマとする請求項 1 または 2 に記載の銅張積層板。

【請求項 4】 前記銅箔の接着面に B, Al, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, Pt から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる 1 種以上からなる被覆層を有する請求項 1、2 または 3 に記載の銅張積層板。

【請求項 5】 前記積層基材が無機または有機の繊維からなる布または不織布に熱硬化性樹脂を含む積層基材である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の銅張積層板。

【請求項 6】 前記積層基材がポリイミドフィルムまたはポリエステルフィルムである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の銅張積層板。

【請求項 7】 積層基材の片面または両面に銅箔を積層接着してなる銅張積層板の製法において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

【化 3】

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

（但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤を含む接着性下地を形成

し、

b. 前記接着性下地の表面に、過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材を直接積層し、

c. 次いで、加圧、加熱することを特徴とする銅張積層板の製法。

【請求項 8】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

【化 4】

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

（但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤である請求項 7 に記載の銅張積層板の製法。

【請求項 9】 積層基材の片面または両面に銅箔を積層接着してなる銅張積層板の製法において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

【化 5】

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

（但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す）で示されるシランカップリング剤、または、一般式〔2〕

【化 6】

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

（但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数）で示されるチオール系カップリング剤と、

30 過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、前記混合組成物を含む積層基材を積層し、

b. 次いで、加圧、加熱することを特徴とする銅張積層板の製法。

【請求項 10】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレンまたはエチレン- α -オレフィンコポリマ、または、エチレン- α -オレフィンジエンターポリマをベースポリマとする請求項 7、8 または 9 に記載の銅張積層板の製法。

40 【請求項 11】 前記銅箔の接着面に B, Al, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, Pt から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる 1 種以上からなる被覆層を形成する請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の銅張積層板の製法。

【請求項 12】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤としてフィルム状のものをを用いる請求項 7、8、10、11 のいずれかに記載の銅張積層板の製法。

50 【請求項 13】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からな

り接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものを用いる請求項 7, 8, 10, 11 のいずれかに記載の銅張積層板の製法。

【請求項 14】 前記シランカップリング剤または前記チオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤としてフィルム状のものを用いる請求項 9 に記載の銅張積層板の製法。

【請求項 15】 前記シランカップリング剤または前記チオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものを用いる請求項 9 に記載の銅張積層板の製法。

【請求項 16】 積層基材に回路銅箔が 1 層以上積層接着されたプリント回路板において、

a. 前記回路銅箔の少なくとも 1 層が一般式〔1〕

【化 7】

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

(但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す) で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤より形成された接着性下地を介し、

b. 過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている、ことを特徴とするプリント回路板。

【請求項 17】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

【化 8】

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

(但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数) で示されるチオール系カップリング剤である請求項 16 に記載のプリント回路板。

【請求項 18】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレン、エチレン- α -オレフィンコポリマまたはエチレン- α -オレフィンジエンターポリマをベースポリマとする請求項 16 または 17 に記載のプリント回路板。

【請求項 19】 前記銅箔の接着面に B, Al, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, Pt から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる 1 種以上からなる被覆層を有する請求項 16, 17 または 18 に記載のプリント回路板。

【請求項 20】 前記積層基材が無機または有機の繊維からなる布または不織布に熱硬化性樹脂を含む積層基材である請求項 16 ~ 19 のいずれかに記載のプリント回路板。

【請求項 21】 前記積層基材がポリイミドフィルムまたはポリエステルフィルムである請求項 16 ~ 19 のいずれかに記載のプリント回路板。

【請求項 22】 積層基材に回路銅箔が積層接着されたプリント回路板の製法において、

a. 銅箔上に一般式〔1〕

【化 9】

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

(但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す) で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤を含む接着性下地を形成し、

b. 前記接着性下地の表面に、過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材を直接積層し、

c. 次に、加圧、加熱することにより前記銅箔と積層基材とを接着して銅張積層板を作製し、

d. 前記銅張積層板の銅箔面に所望の回路パターンのエッチングレジスト膜を被覆し、

e. 前記エッチングレジスト膜で被覆されていない銅箔部をエッチングにより除去して回路を形成することを特徴とするプリント回路板の製法。

【請求項 23】 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

【化 10】

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

(但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数) で示される請求項 22 に記載のプリント回路板の製法。

【請求項 24】 積層基材に回路銅箔が積層接着されたプリント回路板の製法において、

a. 銅箔上に一般式〔1〕

【化 11】

$Q R S i X Y Z \quad \dots [1]$

(但し、式中 Q は過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、R は Q とケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Z はケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す) で示されるシランカップリング剤、または、一般式〔2〕

【化 12】

$T(SH)_n \quad \dots [2]$

(但し、T は芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、n は 2 以上の整数) で示されるチオール系カップリング剤と、

過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤を介して積層基材を積層するか、または、前記混合組成物からなり接着剤を兼ねた積層基材を直接積層し、

b. 次いで、加圧、加熱することにより前記銅箔と積層基材とを接着して銅張積層板を作製し、

c. 前記銅張積層板の銅箔面に所望の回路パターンのエッチングレジスト膜を被覆し、

d. 前記エッチングレジスト膜で被覆されていない銅箔部をエッチングにより除去して回路を形成することを特徴とするプリント回路板の製法。

【請求項 25】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物がポリエチレン、エチレン- α -オレフィンコポリマまたはエチレン- α -オレフィンジエンターポリマをベースポリマとする請求項 22、23 または 24 に記載のプリント回路板の製法。

【請求項 26】 前記銅箔の接着面に B, Al, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, In, Zr, Sn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Pb, Ta, W, Ir, Pt から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属、合金、酸化物、水酸化物および水和物から選ばれる 1 種以上からなる被覆層を有する請求項 22～25 のいずれかに記載のプリント回路板の製法。

【請求項 27】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤としてフィルム状のものを用いる請求項 22、23、25、26 のいずれかに記載のプリント回路板の製法。

【請求項 28】 前記過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものを用いる請求項 22、23、25、26 のいずれかに記載のプリント回路板の製法。

【請求項 29】 前記シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤としてフィルム状のものを用いる請求項 24 に記載のプリント回路板の製法。

【請求項 30】 前記シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤と、過酸化物硬化性樹脂組成物との混合組成物からなる接着剤を兼ねた積層基材としてフィルム状のものを用いる請求項 24 に記載のプリント回路板の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は銅張積層板とそれを用いたプリント回路板およびこれらの製法に関する。

【0002】

【従来の技術】電気機器、電子機器に用いられるプリント回路板用銅張積層板は銅箔を積層基材に接着して製造される。

【0003】積層基材としては紙にフェノール樹脂を含浸した紙基材フェノール樹脂プリプレグ、ガラス布にエポキシ樹脂組成物を含浸したガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグが一般に用いられている。ガラス布やアラミド繊維布にポリイミド樹脂やビスマレイミド樹脂、特殊な低誘電率性樹脂を含浸したプリプレグ、さらにはアル

ミ板などの金属板の表面に絶縁樹脂層を形成した積層基材も実用に供されている。

【0004】また、ポリエステルフィルムやポリイミドフィルムも積層基材として用いられ、これらは折曲げ性が必要なフレキシブルプリント回路板や LSI 実装用 TAB テープなどの製造に供されている。

【0005】ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグは銅箔と直接接着して銅張積層板とする。紙基材フェノール樹脂プリプレグは接着剤により銅箔と間接的に接着して銅張積層板とする。接着剤としては、例えば日本特許第 713,780 号に記載されたブチラールフェノール樹脂系接着剤がある。

【0006】銅箔と積層基材、接着剤との接着力はファンデワールス力や水素結合などの二次結合力とアンカー効果とに由来するとされている。アンカー効果は銅箔表面の凹凸構造に樹脂が機械的に固着する現象で、凹凸が大きいほど高い接着力が得られる。二次結合力は大きなものではなく、アンカー効果の寄与が大きいとされている。

【0007】銅張積層板に用いられる銅箔は主に電解銅箔であり、製箔、粗化、防錆処理の各工程を経て製造される。製箔は高濃度の硫酸銅水溶液から電気分解により回転陰極上に析出させた銅箔を連続的に引剥がして行われる。この銅箔（未粗化箔）は表面の凹凸が小さく必要な接着力が得られないので、低濃度の硫酸銅水溶液から電気分解により微小な粒子（粗化粒子）を凸部に形成する粗化が行われる。

【0008】なお、この粗化は通常の電気分解よりも高い電流密度で行われ、水素ガスの発生を伴う不安定な工程なので粗化粒子の析出量や形状の制御に困難がある。

【0009】また、製箔よりも高速で処理を行うので、連続的に製箔と粗化を行うことは困難である。粗化された銅箔（粗化箔）にはクロメート処理などにより防錆を目的とする被覆層が形成される。

【0010】また、プリント回路板に要求される多様な特性を満足するため、各種合金からなる被覆層を形成することも行われている。なお、光沢のある面はシャイニー面（S面）、積層基材と接着される光沢のない面はマット面（M面）と呼ばれる。

【0011】一方、圧延銅箔は電解銅箔よりも結晶粒界が少なく耐折曲げ性に優れるので、主としてフレキシブルプリント回路板用の銅張積層板に使用されている。

【0012】また、無酸素銅を用いたものは電気特性が優れているので音響機器に適していると云われ、少量がガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板に用いられている。圧延銅箔は電解銅箔に比べて表面の凹凸が小さく、接着力を得るための粗化が難しいので、銅張積層板の製造に供される量は電解銅箔に比べて著しく少ない。

【0013】プリント回路板は銅張積層板に所定の回路を作製して製造される。回路はエッチングレジストによ

り回路銅箔を保護した銅張積層板から不要な銅箔をエッチングにより除去して作製されるのが一般的である。

【0014】また、複数のプリント回路板を積層基材により接着することにより多層プリント回路板が製造される。多層プリント回路板では銅箔のS面と積層基材との接着力が必要であるが、S面は凹凸に乏しく十分な接着力が期待できないので、微細な針状物を形成する黒化処理が行われている。

【0015】しかし、これらの針状物は酸化銅や亜酸化銅であるため、後工程のメッキ工程などで使用される強酸性の薬品に侵され易く、その結果、銅箔と積層基材との剥離を招き、多層プリント回路板の信頼性が低下すると云う問題がある。

【0016】電子機器の小型・軽量化を目的として、回路銅箔のファインパターン化が強く望まれている。例えば、TABテープの分野では30 μ mの線幅が要求されている。

【0017】一方、現在一般に使用されている厚さ18 μ mの銅箔で工業的に実現可能な回路銅箔の線幅は100 μ mである。これは積層基材中に埋没した凸部と粗化粒子の除去に長時間を要し、エッチングが過剰となるためである。そこで、従来に比べて表面粗さの小さな銅箔が提案され一部で実用化されている。

【0018】しかし、銅箔と積層基材との接着力が低いため、一般に採用されるには至っていない。これは銅箔の凹凸に由来するアンカー効果が減少するためである。即ち、アンカー効果に基づく従来の接着技術では、接着力と線幅とは本質的に両立し得ない。

【0019】銅箔と積層基材との接着力はシランカップリング剤処理により増大することが知られている。例えば、特公昭60-15654号公報には、クロメート処理を施した電解銅箔にシランカップリング剤処理を行うことが述べられている。これによれば、シランカップリング剤の加水分解により生じるシラノール基はクロメート処理層表面の水酸基と縮合して化学結合を形成する。

【0020】一方、シランカップリング剤のアミノ基などの官能基は積層基材や接着剤と反応して化学結合を形成する。即ち、シランカップリング剤処理を行うことにより銅箔と積層基材、接着剤とに間接的に化学結合が形成され、接着力が増大するとされている。この点について本発明者らの評価結果を表1に示す。

【0021】なお、以下、JIS-B-0601に規定された中心線平均粗さを表面粗さ(Ra)と称する。また、引剥がし強さは銅箔を積層基材から引剥がすのに要する力で、接着力の目安である。

【0022】

【表1】

銅箔の厚さ (μ m)		35	18	
表面粗さ (μ m)		1.6	1.2	0.5
引剥がし強さ (kN/m)	シランカップリング剤処理なし	1.7	1.4	1.2
	シランカップリング剤処理あり	2.1	1.7	1.3

【0023】表面粗さの小さい場合にはシランカップリング剤処理の効果は殆どないことが分かる。即ち、十分な接着力を得るためには表面の凹凸が重要なことが明らかである。

【0024】化学結合が形成されていると考えらるにもかかわらず接着力増大の効果が小さいのは、生成された化学結合の量が十分でないか、接着界面における基材樹脂のじん性が十分でないことによるものであろう。例えば、積層基材に用いられるエポキシ樹脂組成物は、一般にビスフェノールA型エポキシ樹脂と硬化剤とを部分的に反応させて得られたBステージと呼ばれる半硬化物で、シランカップリング剤と反応するエポキシ基の数は多くない。

【0025】また、本発明者らは積層基材から分離したエポキシ樹脂組成物を硬化して作製したフィルムについて機械特性の測定を試みたが、伸びが殆どなかった。ブチラールフェノール樹脂系接着剤についても同様であった。即ち、これらの樹脂組成物の硬化物は比較的強度はあるものの、伸びに欠け、じん性に乏しく、このため、強力な接着力が得られないものと推定される。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】従来技術による銅箔と積層基材との接着では銅箔表面の凹凸が必要不可欠のものであった。このため、従来の技術による銅張積層板を用いたプリント回路板では、

(1) 回路形成のためのエッチングにおいて、積層基材中に埋没した凸部と粗化粒子の除去に長時間を要し、エッチングが過剰となるため線幅100 μ m以下の細線化が困難で、ファインパターン化の隘路となる。

【0027】(2) 黒化処理の針状物は酸化銅、亜酸化銅であるため、後工程であるメッキ工程などで使用される強酸性の薬品に侵され易く、銅箔と積層基材との剥離を招き、多層プリント回路板の信頼性が低下する。

【0028】(3) 電解銅箔表面の凹凸により、高周波信号ではエネルギー損失や波形の乱れが大きくなる。

【0029】などの問題点があった。

【0030】また、電解銅箔の製造においては、表面の凹凸の形状制御と粗化粒子の制御技術が発達してきたが、

(1) 作業マージンが狭隘化し、生産性が低下する。

【0031】(2) 凹凸による厚みの不均一はしわ発生、カール発生など不良の要因となる。

【0032】(3) 凹凸で表面がざらついているため異物が付着し易い。

【0033】などの問題点があった。

【0034】本発明者らは以上の技術的背景に鑑み、銅箔と積層基材との接着技術について鋭意検討を行ってきた。即ち、前述した問題はいずれも銅箔表面の凹凸に起因するものであることから、こうした凹凸によらない高い接着力の発現を検討してきた。凹凸構造を必要としない接着方法によれば、従来使用されなかった未粗化箔をプリント回路板用の銅張積層板の製造に供することができ、このことにより、製箔における凹凸形状の制御と、粗化における粗化粒子の制御とが不要となり、製造歩留まりが大幅に改善されると予想される。

【0035】また、表面粗さの極めて小さな銅箔を銅張積層板の製造に供することが可能となり、過剰なエッチングを行う必要がなくなることからファインパターン形成が容易になる。従って、粗化が難しいため用途が制限されていた圧延銅箔を銅張積層板に用いることが容易になるばかりでなく、アルミホイルやポリエステルフィルムを支持体とする極薄銅箔も使用できる。

【0036】アンカー効果によらずに高い接着力を得るためには、銅箔と基材樹脂との間に強力な化学的な結合が必須である。しかるに、シランカップリング剤処理では化学結合を形成しているとされるにもかかわらず、十分な接着力は得られない。これは、実際には化学結合が十分に形成されていないこと、積層基材や接着剤の強靱さが十分でないことが原因と推定される。

【0037】エポキシ樹脂組成物を用いた積層基材については、エポキシ樹脂組成物がBステージ化されているため、シランカップリング剤と反応し得るエポキシ基が少なく、シランカップリング剤と化学結合しにくいものと推定される。

【0038】また、先に述べたように機械強度の測定が困難なほど伸びが極めて小さく、外力による接着界面の変形に耐え得ないものと推定される。ブチラールフェノール樹脂系接着剤も同様に脆いものであった。

【0039】そこで本発明者らは、機械的強度が大きく、かつ、伸びの大きな強靱な樹脂を用い、しかもシランカップリング剤と十分に化学結合を形成させることができれば、高い接着力が得られると考えた。

【0040】本発明の目的は、強靱、かつ、反応性に富む接着剤により、銅箔と積層基材とが強固に接着された銅張積層板とそれを用いたプリント回路板およびこれらの製法を提供することにある。

【0041】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0042】(1) 積層基材の片面または両面に銅箔が積層接着された銅張積層板において、

a. 前記銅箔上に一般式〔1〕

【0043】

【化13】

QRSiXYZ

…〔1〕

(但し、式中Qは過酸化物硬化性樹脂組成物と反応する官能基、RはQとケイ素原子とを連結する結合基、X、Y、Zはケイ素原子に結合する加水分解性の基または水酸基を表す)で示されるシランカップリング剤、または、チオール系カップリング剤よりなる接着性下地を介し、

b. 過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤により積層基材が接着されているか、または、過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を兼ねた積層基材が直接接着されている、ことを特徴とする銅張積層板。

【0044】(2) 前記チオール系カップリング剤が一般式〔2〕

【0045】

【化14】

T(SH)_n

…〔2〕

(但し、Tは芳香環、脂肪族環、複素環、脂肪族鎖であり、nは2以上の整数)で示されるチオール系カップリング剤である前記銅張積層板。

【0046】使用される銅箔の厚さとしては3~500μmが望ましい。好ましくは、5~150μmがよい。銅箔の種類は粗化箔、未粗化箔のいずれでもよく、また、接着される面はS面でもM面でもよい。また、圧延銅箔も粗化品、未粗化品共に使用できる。いずれを用いても銅箔と積層基材とが強固に接着した銅張積層板を得ることができるので、銅箔選択の自由度が大きい。

【0047】しかし、本発明が最もその効果を発揮するのは、従来、実用に供されていない未粗化箔への適用である。未粗化箔の表面粗さは、S面では0.10~0.35μm、M面では0.10~2.00μmである。また、圧延銅箔では両面とも0.10~0.15μmである。なお、高周波回路に使用するプリント回路板には、表面粗さが0.35μm以下、好ましくは0.20μm以下のものが求められている。

【0048】銅箔の接着面に、B、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Zr、Sn、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Pb、Ta、W、Ir、Ptから選ばれる1種以上の元素を含む被覆層を形成することができる。上記の被覆層は金属または合金の他、酸化物、水酸化物および水和物を含んでもよい。また、上記の被覆層は一層でも、二層以上からなる複合層でもよい。

【0049】上記被覆層を構成する合金としては、例えば、Cu-Zn、Ni-Zn、Ni-Sn、Ni-Cu、Pd-P、Ni-P、Zn-Mo、Ni-Co-Mo、Sn-Zn、Zn-W、Zn-Cr、Cr-Mo、Co-Mo、In-Zn等がある。なお、Cuを含む合金の場合のCu含有率は1~95重量%、好ましくは6

0~95重量%がよい。また、Niを含む合金の場合はNi含有率が1~95重量%、好ましくは60~95重量%がよい。

【0050】また、高周波回路に用いる銅箔では、被覆層を構成する金属は非磁性金属が好ましく、例えば、Pd、または、PdとPd以外の元素（例えば、P）との合金でPd含有率が1~99重量%、好ましくは60~95重量%がよい。更にまた、合金層として複合金属層が用いられるが、その場合の地下側がPd-P合金、表面側がCu-Zn合金がよい。

【0051】また、特公昭60-15654号公報に示されるクロメート処理により、Crの酸化物、水酸化物、水和物からなる被覆層を形成してもよい。

【0052】銅箔の表面に形成するこれら被覆層の厚さは5μm以下、好ましくは0.01~5μmがよい。これらは電気めっき、化学めっき、蒸着めっき、スパッタリング、浸漬処理等により形成できる。

【0053】発明者らは、前記一般式〔1〕で示されるシランカップリング剤、または、一般式〔2〕で示されるチオール系カップリング剤が、銅箔および過酸化物硬化性樹脂の双方と強固な結合を形成して、上記銅箔と接着層とが強固に接着していることを見出した。即ち、シランカップリング剤においてはメトキシ基、エトキシ基などの加水分解性の基が加水分解によりシラノール基（Si-OH）となり、これが銅箔表面と反応して強固な結合を形成していること、官能基Qが接着剤である過酸化物硬化性樹脂と結合していることである。また、チオール系カップリング剤においてはチオール基が銅箔および過酸化物硬化性樹脂に強固に結合していることである。

【0054】一般式〔1〕で示されるシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(β-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラ

ン、ビニルトリアセトキシシラン等があり、これらの1種以上を用いることができる。

【0055】なお、シランカップリング剤において、官能基Qとケイ素原子とを結合する結合基Rの大きさと化学構造は接着力にほとんど影響しないが、Rの炭素数は2~30が好ましい。シランカップリング剤は溶解性をはじめ作業性、接着剤との反応性等により選択される。

【0056】また、このほかシランカップリング剤プライマとして市販されているものを用いることもできる。このようなものには、X-12-413、X-12-414（信越化学工業）、AP-133、Y-5106、Y-5254、APZ-6601（日本ユニカー）などがある。

【0057】上記シランカップリング剤またはプライマの添加方法には表面塗布法と内部添加法がある。表面塗布法では、シランカップリング剤またはプライマを水または有機溶剤に溶かして銅箔表面に塗布、乾燥（80~120℃）する。水または有機溶剤に対し0.01~5重量%使用するのが好ましい。

【0058】内部添加法ではシランカップリング剤またはプライマを接着剤の調製に際して過酸化物、充填剤等と共に過酸化物硬化性樹脂に添加混合する。この方法では、樹脂に対し1~5重量%の添加が好ましい。

【0059】また、前記一般式〔2〕で示されるチオール系カップリング剤は、2個以上のチオール基を分子内に有する化合物で、チオール基の他に過酸化物硬化性樹脂と結合する官能基を有していてもよい。反応性の点からは、チオール基がトリアジン環に直接結合した構造のものが好ましい。脂肪族炭化水素に結合するチオール基は反応性に富むために保存安定性に問題があり、芳香族環においては複数のチオール基を導入することが難しく、また、著しく高価なものとなるためあまり好ましくない。

【0060】このようなチオール系カップリング剤としては、例えば、2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-メチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-エチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-プロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-イソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ブチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-イソブチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジイソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-

アリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジメルカプト-6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジメルカプト-6-フェニルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジメルカプト-6-p-トリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、N, N'-ビス(2, 4-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジニル)エチレンジアミン、2, 4-ジメルカプト-6-ヒドロキシエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジメルカプト-6-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジメルカプト-6-アクリロイルアミノ-1, 3, 5-トリアジン等がある。なお、以上の化合物の代わりに、これらのモノナトリウム塩またはモノカリウム塩などの金属塩を用いてもよい。

【0061】これらのチオール系カップリング剤は、シランカップリングと同様に使用される。これらに大きな優劣はないが、チオール系カップリング剤は金属そのものの、即ち、銅または各種金属、合金による被覆層、シランカップリング剤は防錆被覆層として用いられるクロメート処理などの金属酸化物、水酸化物、水和物を含む被覆層との接着に適している。

【0062】過酸化物硬化性樹脂組成物に用いる過酸化物としては、プレス温度で熱分解によりラジカルを発生する有機化合物を用いる。発生したラジカルにより分子間が架橋され三次元化することにより不溶不融の硬化物となる。

【0063】好ましい過酸化物は、1分間でその半量が分解する温度(1分間半減温度)が150~180℃のものであり、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサシ、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン、ベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、1, 1-ビス-tert-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサシ、n-ブチル-4, 4'-ビス-tert-ブチルペルオキシバレート、ジ(tert-ブチルペルオキシ)-m-ジイソプロピルベンゼン等があり、過酸化物硬化性樹脂100重量部に対して、1~5重量部加えればよい。

【0064】接着剤となる過酸化物硬化性樹脂組成物には、上記過酸化物によって硬化する樹脂を用いる。これらの樹脂としては、例えば、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム、シス-1, 4結合型ブタジエンゴム、シンジオタクチック-1, 2結合型ポリブタジエン、エチレンプロピレンコポリマ(EPDM)、エチレンプロピレンジエンターポリマ(EPDM)、エチレンブテンコポリマ(EBM)、エチレンブテンレンジエンターポリマ(EBDM)、プロピレンブテンコポリマ(PBM)、プロピレンブテンレンジエンターポリマ(PBDM)、ブタジエンアクリロニトリルゴム(NBR)、水素化ニトリルゴム、クロロ

ブレンゴム(CR)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、ウレタンゴム(U)、多硫化ゴム(T)、シリコンゴム(Q)、フッ素ゴム(FKM)、四フッ化エチレンとプロピレンとのコポリマ、アクリルゴム(ACM)、エビクロヒドリンホモポリマ(CO)、エビクロヒドリンとエチレンオキシドとのコポリマ(ECO)、エビクロヒドリン-アリルグリシジルエーテルコポリマ、プロピレンオキサイド-アリルグリシジルエーテルコポリマ、プロピレンオキサイド-エビクロヒドリン-アリルグリシジルエーテルターポリマ、エチレンアクリルゴム、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等に基づく不飽和結合を有する不飽和ポリエステル樹脂、アクリロイル基、メタクリロイル基等に基づく不飽和結合を有するエポキシ-アクリレート樹脂、ウレタン-アクリレート樹脂、ポリエーテル-アクリレート樹脂、多価アルコール-アクリレート樹脂、アルキッド-アクリレート樹脂、ポリエステル-アクリレート樹脂、スピロアセタール-アクリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ジアリルテトラブROMフタレート樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、ポリエーテルチオール樹脂等がある。これらの樹脂は1種以上用いることができる。

【0065】また、各種液状ゴム、例えば、各種液状ポリブタジエン、液状スチレンブタジエンゴム、液状アクリロニトリルブタジエンゴム、液状クロロブレンゴム、液状イソブレンゴム、ジシクロペンタジエン系炭化水素樹脂やポリノルボルネンも使用できる。

【0066】更に、モノマも添加使用できる。例えば、N, N'-m-フェニレンビスイミド等の各種マレイミド化合物、トリアリルイソシアヌレート、トリメタクリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-m-フェニレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、3-クロロ2-オキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0067】上記の化合物中、熱安定性の面からポリエチレン、エチレン- α -オレフィンコポリマ、エチレン- α -オレフィンレンジエンターポリマが好ましい。

【0068】ポリエチレン、エチレン- α -オレフィンコポリマには不飽和結合がほとんど存在しないので、必要に応じて前記の各種液状ゴムや架橋性モノマのように適切な不飽和結合を有するモノマ、オリゴマ、ポリマを共架橋剤として配合することにより硬化性を改善することができる。これらの配合量は上記ポリマ100重量部に対して0.1~50重量部である。

【0069】エチレン- α -オレフィンレンジエンターポリ

マはジエンに基づく不飽和結合を分子内に含むので過酸化化物により容易に硬化するが、同様に適切な不飽和結合を有するモノマ、オリゴマ、ポリマを共架橋剤として添加することができる。

【0070】エチレン- α -オレフィンジエンターポリマにはエチレンプロピレンジエンターポリマ (EPDM)、エチレンブテンジエンターポリマ (EBDM) 等がある。EPDM、EBDMは共に絶縁性に優れ、特に耐コロナ性、耐トラッキング性が優れている点からも本発明の接着剤に適している。

【0071】EPDMとしては、JIS-K-6300で規定するムーニー粘度ML1+4 (100℃) が5~110、エチレン含量が45~85重量%、ジエン含量が2~25重量%のものが好ましい。ジエン成分としてはジシクロペンタジエン (DCPD)、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン (ENB) 等が使用できるが、DCPDとENBが好ましい。

【0072】EBDMとしては、ムーニー粘度ML1+4 (100℃) が1~50、メルトフローレート (190℃) 1.5~25、エチレン含量が55~95重量%、ジエン含量が2~35重量%が好ましい。なお、EPDMと同様にジエン成分としてはDCPD、1,4-ヘキサジエン、ENB等が使用できるが、DCPDとENBが好ましい。

【0073】本発明で用いられる接着剤は、積層基材との接着性の改良を目的とし、高分子物質、または、高分子物質からなる相溶化剤や改質剤を配合することができる。

【0074】例えば、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系、ノボラック系、臭素化ビスフェノールA系、臭素化ノボラック系、脂環式系等の各種エポキシ樹脂、シアン酸エステル系樹脂、クマロン-インデン樹脂、水素添加ロジン、ロジンエステル、ロジン変性マレイン酸樹脂等のロジンとその誘導体、石油樹脂、メラミン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、重合可能な官能基をもつ高分子量モノマ、該高分子量モノマと低分子量モノマとのグラフトコポリマ、グリシジルメタクリレートとエチレンとの共重合体およびビニルアセテートとのターポリマ、ポリオレフィンとコポリエステル組成物、無水マレイン酸変性ポリオレフィン組成物、プロピレンオキサイド・エビクロルヒドリン・アリルグリシジルエーテルターポリマ等のポリエーテル系ゴム、プロピレンオキサイドゴム、多硫化ゴム、フッ素ゴム、四フッ化エチレンプロピレンゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、エチレンアクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、IPN (相互侵入高分子網目) を形成するブレンドエラストマ、例えば、ポリスチレン/ポリブチレンIPN、フェノール樹脂やエポキシ樹脂と液状ゴムやアクリルゴムとのIPN、架橋したシリコン

ゴム、エチレンアクリルゴム、ニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム等のエラストマラテックスを含有するエポキシ樹脂のIPN等が用いられる。

【0075】重合可能な官能基を末端に持つ高分子量モノマとしては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、シリコン等の高分子の末端にカルボキシル基、メタクリロイル基、ヒドロキシアルキル基、エポキシ基等の官能基を有しているものが好適に用いられる。上記高分子モノマとグラフト共重合する低分子量モノマとしてはアクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、ビニルピリジン等のビニルモノマが好適に用いられる。

【0076】上記相溶化剤または改質剤の添加割合は接着剤100重量部に対して、通常、1~60重量部、好ましくは5~30重量部である。これらの添加により、銅箔と積層基材とを強固に接着することができる。

【0077】また、チタン系、アルミキレート系の各種カップリング剤から選ばれる1種以上の化合物や界面活性剤の1重量部以下を添加できる。

【0078】本発明の接着剤は、フィルム型、シート型、水溶液型、エマルジョン型、溶剤型等いずれの形態でも使用可能である。フィルム型、シート型の場合には銅箔と積層基材との積層時に供給してもよいし、予め銅箔または積層基材にラミネートしておいてもよい。水溶液型、エマルジョン型、溶剤型の場合には銅箔または積層基材上に塗布、乾燥して接着剤を形成する。

【0079】積層基材としては、紙基材フェノール樹脂、紙基材エポキシ樹脂、紙基材ポリエステル樹脂、ガラス布基材エポキシ樹脂、ガラス布基材ポリイミド樹脂、ガラス布基材フッ素樹脂、ガラス布基材エポキシ変性ビスマレイミド樹脂、ガラス布基材変性シアン酸エステルレジン、アラミド繊維布基材ポリイミド、アラミド繊維布基材シアン酸エステル樹脂、アラミド繊維布基材エポキシ樹脂、アラミド繊維布基材低誘電率樹脂、アラミド繊維布基材フッ素樹脂等の各種プリプレグがある。

【0080】また、異種のプリプレグを用いて銅張積層板を構成することも一般的に行われており、例えば、芯材に紙またはガラス不織布基材エポキシ樹脂を用い、その両面にガラス布基材エポキシ樹脂を配したものが、一般にコンポジット銅張積層板として知られている。

【0081】なお、エポキシ系樹脂、シアン酸エステル系樹脂、ポリイミド系樹脂等では基本分子構造中に架橋可能な不飽和結合を含有させることも可能である。また、不飽和結合を含有し、前記樹脂と相溶性のよいポリマを混合して用いることも可能である。このような樹脂に過酸化物を添加した樹脂組成物を使用した積層基材は本発明の接着剤と同等の機能を有するので、銅箔と強固に接着し、接着剤は不要である。

【0082】また、積層基材がポリエステルフィルムまたはポリイミドフィルム等の薄いフィルムであってもよい。さらに、アルミニウム板や銅板、あるいはその表面に絶縁用の樹脂を形成したものも使用できる。

【0083】また、必要に応じ、各種アミン-ケトン系、各種芳香族第2級アミン系、各種フェノール系、各種ポリフェノール系、各種ベンツイミダゾール系、各種ジチオカルバミン酸塩系、各種チオウレア系、亜磷酸系、有機チオ酸系、ワックス系等の老化防止剤等も添加される。老化防止剤の含有量は前記接着剤100重量部に

10 に対し、0.01~5重量部配合するのが好ましい。

【0084】本発明の効果を損なわない範囲において、フィラとしてアルミナ、アタパルジャイト、カオリンクレー、カーボンブラック、グラファイト、微粉けい酸、けい酸カルシウム、けい藻土、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリナイト、石英粉、含水シリカ、熔融シリカ、ボロンナイトライド、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、長石粉、二酸化モリブデン、

20 バライト、蛭石、ホワイティング、マイカ、ロウ石クレー、石膏等の無機系充填剤、あるいはフェノール樹脂マイクロバルン、ポリイミドマイクロバルン、木粉、有機繊維粉等の有機充填剤を添加することができる。

【0085】また、炭素繊維、金属繊維、ウスカ、ホウ素繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、ポリエステル繊維、ビニロン繊維、ポリアミド繊維を使用することができる。これらはフィラメント、フィラメントヤーン、

30 チョップドファイバ、ステーブルファイバ、パルプ、スパナイズドヤーン、クロス、不織布等の形態で積層基材中に配してもよい。

【0086】また、各種顔料、石油系のパラフィン系油、ナフテン系油、芳香族系油等の軟化剤、更に、水酸化アルミニウム、水和石膏、ほう酸亜鉛、明ばん石、赤燐粉末、ハロゲン化有機化合物と三酸化アンチモンの混合物等の難燃剤を添加することができる。

【0087】本発明の銅張積層板は、シランカップリング剤やチオール系カップリング剤により形成された銅箔の接着性下地の表面に、接着剤により積層基材が接着されているか、または、接着剤を兼ねた積層基材が接着されている構造を有するものであれば、その層構成は特に

40 限定しない。

【0088】また、絶縁基板中に導体回路が形成されていてよい。この導体回路は本発明で使用する銅箔から形成されたものでも、従来の方法による銅箔であってもよい。

【0089】更にまた、銅張積層板にはステンレス箔、アルミニウム箔、ニッケル箔等の抵抗層が設けられていてもよく、上記抵抗層は本発明で用いられる接着方式を用いて絶縁層に積層接着されたものであってもよい。その他、シリコン基板、ガリウム系基板、ガラス基板、セ

ラミック基板、ベリリヤ、黒鉛、ボロンナイトライド、紙類等からなる絶縁基板、または、鉄板（けい素鋼板、ステンレス板）、アルミニウム板、チタン板等の金属基板も絶縁層を形成して使用できる。

【0090】前記の積層接着の条件は、通常、100~250℃、1~30MPa、5~90分間の条件から選択するのがよいが、これに限定されるものではない。

【0091】本発明による接着力は、銅箔が破壊するほど強固なものである。即ち、シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤で処理した銅箔と積層基材とを本発明の接着剤を用いて接着することにより、引剥し強さで5kN/m以上にも達する強力な接着力が得られる。本発明で接着剤として用いる樹脂は、機械的強度が大きく、かつ、伸びの大きな強靱な樹脂であり、外力による変形に追従し得る接着界面が実現された結果、このような強力な接着力が得られるのである。

【0092】本発明により各種用途の銅張積層板、プリント回路板、多層プリント回路板を提供することができる。

20 【0093】

【作用】本発明において、銅箔と積層基材とを強固に接着しているのは、一種類の材料によるのではなく、銅箔、シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤、接着剤の過酸化物硬化性樹脂組成物による相乗効果によるものである。

【0094】シランカップリング剤またはチオール系カップリング剤は、銅箔と反応して接着性下地を形成する。この下地と接着剤を構成する過酸化物硬化性樹脂組成物とが化学結合を形成することにより強力な接着力が得られる。これによって、未粗化箔や圧延銅箔に対しても強力な接着力を付与することができるので、銅箔の粗化を特に必要としない。その結果、製造工程が短縮でき、銅箔製造の歩留まりも向上できる。

【0095】また、プリント回路板のエッチングによる回路形成時の粗化粒子による銅残りがなくなり、プリント板製造の歩留まり向上に寄与することができる。

【0096】また、接着剤を塗布する場合にも銅箔の平滑面上に塗布できるので塗膜の厚さを従来の1/2~1/5に低減できる。さらに、銅箔の平滑化に伴い、異物の付着、製造時のしわやカールの発生が少なくなり、使い勝手がよく、高品質の銅箔を提供できる。

【0097】プリント回路板のエッチングによる回路形成における限界線幅は、従来の銅箔の100μm幅に対して、20μm幅（18μm厚）も可能で、プリント回路板のファインパターン化に大きく寄与できる。

【0098】さらに、本発明の過酸化物硬化性樹脂は、本質的に絶縁性が優れ、低誘電率であり、耐トラッキング性にも優れている。特に、表裏共に平滑な面を有する圧延銅箔を用いた銅張積層板は、高周波信号の波形歪が小さく、高周波用回路板として最適である。

【0099】

【実施例】まず、使用する接着剤の製造例について説明する。

【0100】〔製造例 1〕エチレンブテンジエンターポリマ（三井石油化学工業製、品番：K-9720）をベースポリマとし、表2の配合に従って過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤イを作製した。

【0101】上記ベースポリマ32重量部を90℃に設定した内容積50mlのミキサー中において30rpmで混練した。ペレット状の樹脂が溶融して塊状となったところで、フィラとして含水シリカ（日本シリカ工業製、品番：Nipsil VN3）8重量部を徐々に添加し、透明感のある均一な塊状とした。ここまでの作業に混練開始から7分間を要した。

【0102】さらに過酸化物として α 、 α' -ビス（ α -ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン（日本油脂製：パーブチルP）0.32重量部を添加して、3分間混練した。得られた透明感のある白色の塊状物をステンレス製鏡板に挟み、厚さ2mm程度の板状にプレスした。さらに、120℃に設定した二本ロール圧延機で圧*20

*延してフィルム状の接着剤イを得た。

【0103】なお、接着剤の厚さは、以下の製造例とおし全て50 μ mとした。

【0104】〔製造例 2~7〕表2の配合に従ってフィルム状の接着剤ロ〜トを製造例1と同様にして製造した。

【0105】〔製造例 8~11〕表2の配合に従って、トリアリルイソシアヌレート（日本化成製：TAIC）を用いた他は製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤チ〜ルを製造した。但し、TAICはフィラであるNipsil VN3の8重量部に混合して加えた。

【0106】〔製造例 12~17〕表2の配合に従って、TAICの代わりに液状ポリブタジエン（日本曹達製：Nisso-PB B-3000）を用いた他は製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤ヲ〜レを製造した。但し、Nisso-PB B-3000はフィラのNipsil VN3の8重量部に混合して加えた。

【0107】

【表2】

表 2

（単位：重量部）

製造例 No.	製造した 接 着 剤	樹 脂 エチレンブ テンジエン ターポリマ	フィラ 含 水 シリカ	共 架 橋 剤 トリアリル イソシアヌ レート	液状ポリブ タジエン	過 酸 化 物 パーブチル P	パーヘキシ ン25B	パーヘキシ ン25B
1	接着剤 イ	32	8	—	—	0.32	—	—
2	接着剤 ロ	32	8	—	—	0.96	—	—
3	接着剤 ハ	32	8	—	—	—	0.32	—
4	接着剤 ニ	32	8	—	—	—	0.96	—
5	接着剤 ホ	32	8	—	—	—	—	0.32
6	接着剤 ヘ	32	8	—	—	—	—	0.96
7	接着剤 ト	32	8	—	—	—	—	—
8	接着剤 チ	32	8	0.32	—	0.32	—	—
9	接着剤 リ	32	8	0.32	—	0.96	—	—
10	接着剤 ス	32	8	0.96	—	0.32	—	—
11	接着剤 ル	32	8	0.96	—	0.96	—	—
12	接着剤 ヲ	32	8	—	3.2	—	—	0.32
13	接着剤 ワ	32	8	—	3.2	—	—	0.96
14	接着剤 カ	32	8	—	6.4	—	—	0.32
15	接着剤 コ	32	8	—	6.4	—	—	0.96
16	接着剤 タ	32	8	—	6.4	0.32	—	—
17	接着剤 レ	32	8	—	6.4	0.96	—	—

エチレンブテンジエンターポリマ：K9720、三井石油化学工業製

トリアリルイソシアヌレート：TAIC、日本化成製 液状ポリブタジエン：B-3000、日本曹達製

含水シリカ：Nipsil VN3、日本シリカ工業製

パーブチルP：日本油脂製 パーヘキシン25B：日本油脂製

【0108】〔製造例 18〕表3の配合に従って、K-9720の代わりにエチレン- α -オレフィンコポリマ（三井石油化学工業製、品番：タフマーA-4085）を用いた他は製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤ソを得た。

【0109】〔製造例 19〕パーブチルPを0.96重量部用いた他は製造例18と同様にしてフィルム状の

接着剤ツを得た。

【0110】〔製造例 20~29〕K-9720の代わりにタフマーA-4085を用いた他は、製造例8~7と同様にしてフィルム状の接着剤ネ〜ヤを得た。

【0111】

【表3】

表 3

(単位:重量部)

製造例 No.	製造した 接 着 剤	樹 脂	フィラ	共 架 橋 剤	過 酸 化 物		
		エチレン- α-オレフ インコポリマ	含 水 シリカ	トリアリル イソシアヌ レート	液状ポリブ タジエン	パーブチル P	パーヘキシ ン 25B
18	接着剤 ソ	32	8	—	—	0.32	—
19	接着剤 ツ	32	8	—	—	0.96	—
20	接着剤 ネ	32	8	0.32	—	0.32	—
21	接着剤 ナ	32	8	0.32	—	0.96	—
22	接着剤 ラ	32	8	0.96	—	0.32	—
23	接着剤 ム	32	8	0.96	—	0.96	—
24	接着剤 ウ	32	8	—	3.2	—	0.32
25	接着剤 エ	32	8	—	3.2	—	0.96
26	接着剤 ノ	32	8	—	6.4	—	0.32
27	接着剤 オ	32	8	—	6.4	—	0.96
28	接着剤 ク	32	8	—	6.4	0.32	—
29	接着剤 ケ	32	8	—	6.4	0.96	—

エチレン-α-オレフィンコポリマ:タフマーA-4085, 三井石油化学工業製

トリアリルイソシアヌレート:TAIC, 日本化成製

液状ポリブタジエン:B-3000(数平均分子量:約3000), 日本曹達製

含水シリカ:Nipsil VN3, 日本シリカ工業製

パーブチルP:日本油脂製 パーヘキシン25B:日本油脂製

【0112】〔製造例 30〕表4に従ってK-9720の代わりにエチレンプロピレンジエンターポリマ(三井石油化学製:三井EPT3045)を用いた他は、製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤マを得た。

【0113】〔製造例 31〕表4に従ってK-9720の代わりにシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン(日本合成ゴム製:JSR RB830)を用いた他は、製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤ケを得た。

【0114】〔製造例 32〕表4に従ってK-9720の代わりにスチレンブタジエンゴム(日本合成ゴム製:JSR1502)を用いた他は、製造例1と同様に 30 してフィルム状の接着剤フを得た。

【0115】〔製造例 33〕表4に従ってK-972*

*0の代わりにニトリルブタジエンゴム(日本ゼオン製:T4632)を用いた他は、製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤コを得た。

【0116】〔製造例 34〕表4に従ってK-9720の代わりにポリブタジエンゴム(日本ゼオン製:BR1220)を用いた他は、製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤エを得た。

【0117】〔製造例 35〕表4に従ってK-9720の代わりにポリイソブレンゴム(クラレ製:クラブレIR-10)を用いた他は、製造例1と同様にしてフィルム状の接着剤テを得た。

【0118】

【表4】

表 4

(単位:重量部)

製造例 No.	製造した 接 着 剤	樹 脂	フィラ	過 酸 化 物	
		種 類	量	含水シリカ	パーブチルP
30	接着剤 マ	エチレンプロピレンジエンターポリマ	32	8	0.32
31	接着剤 ケ	1,2-ポリブタジエン	32	8	0.32
32	接着剤 フ	スチレンブタジエンゴム	32	8	0.32
33	接着剤 コ	ニトリルブタジエンゴム	32	8	0.32
34	接着剤 エ	ポリブタジエンゴム	32	8	0.32
35	接着剤 テ	ポリイソブレンゴム	32	8	0.32

エチレンプロピレンジエンターポリマ:三井EPT3045, 三井石油化学工業製

1,2-ポリブタジエン:JSR RB830, 日本合成ゴム製

(シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン)

スチレンブタジエンゴム(SBR):JSR1502, 日本合成ゴム製

ニトリルブタジエンゴム(NBR):T4632, 日本合成ゴム製

ポリブタジエンゴム(BR):BR1220, 日本ゼオン製

ポリイソブレンゴム(IR):クラブレIR-10, クラレ製

【0119】〔製造例 36〕表5に従ってTAICの代わり2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン(三協化成製:ジスネット-F)0.32重量部を用いた他は、製造例8と同様にしてフィルム状の接着剤アを得た。

【0120】〔製造例 37〕パーブチルPを0.96重量部用いた他は、製造例36と同様にしてフィルム状の接着剤サを得た。

【0121】〔製造例 38〕パーブチルPの代わりに 50 パーヘキシン25Bを用いた他は、製造例36と同様に

してフィルム状の接着剤キを得た。

【0122】〔製造例 39〕パーブチルPの代わりにパーヘキシシ 25Bを用いた他は、製造例37と同様にしてフィルム状の接着剤ユを得た。

【0123】〔製造例 40〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DB〔三協化成製：6-ジ(n-ブチル)アミノ-2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジン〕0.35重量部を用いた他は製造例36と同様にしてフィルム状の接着剤メを得た。

【0124】〔製造例 41〕ジスネット-Fの代わりに 10 ジスネット-DBを用いた他は製造例37と同様にしてフィルム状の接着剤ミを得た。

【0125】〔製造例 42〕ジスネット-Fの代わりに 10 にジスネット-DBを用いた他は製造例38と同様にし*

表 5

製造例 No.	製造した 接 着 剤	(単位：重量部)						
		樹 脂	フィラ	チ オ ー ル 系 カップリング剤		シランカッ プリング剤	過 酸 化 物	
		エチレンブ テンジエン ターポリマ	含 水 シリカ	ジスネット -F	ジスネット -DB	S-330	パーブチル P	パーヘキシ シ 25B
36	接着剤 ア	3.2	8	0.32	—	—	0.32	—
37	接着剤 サ	3.2	8	0.32	—	—	0.96	—
38	接着剤 キ	3.2	8	0.32	—	—	—	0.32
39	接着剤 コ	3.2	8	0.32	—	—	—	0.96
40	接着剤 メ	3.2	8	—	0.32	—	0.32	—
41	接着剤 ミ	3.2	8	—	0.32	—	0.96	—
42	接着剤 シ	3.2	8	—	0.32	—	—	0.32
43	接着剤 エ	3.2	8	—	0.32	—	—	0.96
44	接着剤 ヒ	3.2	8	0.32	—	—	—	—
45	接着剤 モ	3.2	8	—	—	1.6	0.96	—

エチレンブテンジエンターポリマ：K9720、三井石油化学工業製

含水シリカ：Nipsil VN3、日本シリカ工業製

パーブチルP：日本油脂製 パーヘキシシ 25B：日本油脂製

ジスネット-F：2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン、三協化成製

ジスネット-DB：6-ジ(n-ブチル)アミノ-2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジン三協化成製

S-330：γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、チッソ石油化学製

【0130】次に、使用する銅箔の製造例について説明する。

【0131】〔製造例 46〕表6に従って銅箔Aを作製した。硫酸銅水溶液の電気分解により銅をチタン製回転陰極上に析出させ、厚さ35μmの未粗化箔を作製した。次いで、これらの未粗化箔のM面に銅の微細な粒子（粗化粒子）を析出させる粗化処理を行い、粗化箔を得た。なお、粗化粒子の析出は硫酸銅水溶液を限界電流密度 40 度以上で電気分解して行なった。

【0132】以上の作業は実機を用いて行い、M面の表面粗さは未粗化箔が1.0、粗化箔は1.6であった。

【0133】上記粗化箔を10cm×12cmに整形し、室温で6N塩酸に1分間浸漬して表面の酸化物を除去、流水で十分に洗浄したものを直ちにクロメート処理を行った。重クロム酸ナトリウム水和物2.2gを純水1リットルに溶解して調製した処理液中で、M面を陽極に向けて電流密度0.15A/dm²で4秒間、室温で電気分解した。流水で十分洗浄した後、直ちにシランカッ 50

*てフィルム状の接着剤シを得た。

【0126】〔製造例 43〕ジスネット-Fの代わりにジスネット-DBを用いた他は製造例39と同様にしてフィルム状の接着剤エを得た。

【0127】〔製造例 44〕パーブチルPを用いなかった他は製造例36と同様にしてフィルム状の接着剤ヒを得た。

【0128】〔製造例 45〕ジスネット-Fの代わりにシランカップカップリング剤であるS-330を用いた他は製造例36と同様にしてフィルム状の接着剤モを得た。

【0129】

【表5】

プリング剤処理を行った。

【0134】シランカップリング剤（チッソ石油化学製：S-330）1gを純水1リットルに溶解して調製した処理液に室温で10秒間浸漬し、60℃の熱風で1分間乾燥した。

【0135】上記の処理を行った粗化箔は10cm×5cmの大きさに整形した。

【0136】〔製造例 47〕シランカップリング剤処理を行わなかった他は製造例46と同様にして銅箔Bを作製した。

【0137】〔製造例 48〕銅箔として未粗化箔を用いた他は製造例46と同様にして銅箔Cを作製した。

【0138】〔製造例 49〕シランカップリング剤としてγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（チッソ石油化学製：S-810）を用いた他は製造例48と同様にして銅箔Dを作製した。

【0139】〔製造例 50〕シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（チ

ッソ石油化学製：S-510）を用いた他は製造例 48 と同様にして銅箔 E を作製した。

【0140】〔製造例 51〕シランカップリング剤としてビニルトリメトキシシラン（チッソ石油化学製：S-210）を用いた他は製造例 48 と同様にして銅箔 F を作製した。

【0141】〔製造例 52〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例 48 と同様にして銅箔 G を作製した。

【0142】〔製造例 53〕M面の代わりに未粗化箔の S 面に対してクロメート処理とシランカップリング剤を行った他は製造例 46 と同様にして銅箔 H を作製した。なお、S 面の表面粗さは 0.3 であった。

【0143】〔製造例 54〕クロメート処理を行う前に S 面に Ni-Mo-Co めっきを行った他は製造例 53 と同様にして銅箔 I を得た。なお、Ni-Mo-Co めっきは、硫酸ニッケル、硫酸モリブデン、硫酸コバルトからなるめっき液を調製し、 3.5 A/dm^2 の電流密度で 4 秒間めっきして行った。

【0144】Cu-Zn めっきはシアン化銅、シアン化亜鉛なるめっき液を作製し、 0.5 A/dm^2 の電流密度で 30 秒間めっきした。

【0145】〔製造例 55〕クロメート処理を行う前に S 面に Cu-Zn めっきを行った他は製造例 53 と同様にして銅箔 J を得た。なお、Cu-Zn めっきはシア *

* ン酸銅、シアン化亜鉛からなるめっき液を調製し、 0.5 A/dm^2 の電流密度で 30 秒間めっきした。

【0146】〔製造例 56〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例 53 と同様にして銅箔 K を得た。

【0147】〔製造例 57〕厚さ $18 \mu\text{m}$ の未粗化箔と粗化箔を製造例 46 と同様にして製造した。未粗化箔の表面粗さは 0.6、粗化箔の表面粗さは 1.2 であった。未粗化箔の M 面に製造例 47 と同様にしてクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行い、銅箔 L を作製した。

【0148】〔製造例 58〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例 57 と同様にして銅箔 M を得た。

【0149】〔製造例 59〕厚さ $18 \mu\text{m}$ の未粗化箔の S 面に製造例 53 と同様にしてクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行い、銅箔 N を得た。

【0150】〔製造例 60〕厚さ $18 \mu\text{m}$ の粗化箔の M 面に製造例 53 と同様にしてクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行い、銅箔 O を得た。

【0151】〔製造例 61〕シランカップリング剤を用いなかった他は製造例 60 と同様にして銅箔 P を得た。

【0152】

【表 6】

表 6

製造例 No.	製造した銅箔	使用した銅箔		処理面	合金層	使用したシランカップリング剤
		厚さ (μm)	種類			
46	銅箔 A	35	粗化箔	M面	—	S-330
47	銅箔 B	35	粗化箔	M面	—	—
48	銅箔 C	35	未粗化箔	M面	—	S-330
49	銅箔 D	35	未粗化箔	M面	—	S-810
50	銅箔 E	35	未粗化箔	M面	—	S-510
51	銅箔 F	35	未粗化箔	M面	—	S-210
52	銅箔 G	35	未粗化箔	M面	—	—
53	銅箔 H	35	未粗化箔	S面	—	S-330
54	銅箔 I	35	未粗化箔	S面	Ni-Mo-Co	S-330
55	銅箔 J	35	未粗化箔	S面	Cu-Zn	S-330
56	銅箔 K	35	未粗化箔	S面	—	—
57	銅箔 L	18	未粗化箔	M面	—	S-330
58	銅箔 M	18	未粗化箔	M面	—	—
59	銅箔 N	18	未粗化箔	S面	—	S-330
60	銅箔 O	18	粗化箔	M面	—	S-330
61	銅箔 P	18	粗化箔	M面	—	—

S-210：ビニルトリメトキシシラン、チッソ石油化学製

S-330：γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、チッソ石油化学製

S-510：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、チッソ石油化学製

S-810：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チッソ石油化学製

【0153】〔製造例 62〕表 7 に従って銅箔 Q を作製した。製造例 58 に用いた厚さ $18 \mu\text{m}$ の未粗化箔を $10 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$ に整形し、室温で 6 N 塩酸に 1 分間浸漬して表面の酸化物を除去、流水で十分に洗浄し、水分を拭き取りメタノールですすいで、 60°C の熱風で 1 分間乾燥した。

【0154】チオール系カップリング剤としてジスネット F の 5 g をテトラヒドロフラン（和光純薬製：試薬特級品）1 リットルに溶解して調製した処理液に、上記の銅箔を室温で 30 秒間浸漬し、 60°C の熱風で 1 分間乾燥した。

50 【0155】〔製造例 63〕チオール系カップリング

剤処理を行う前にNi-Pめっきを行った他は、製造例62と同様にして銅箔Rを得た。

【0156】なお、Ni-Pめっきは硫酸ニッケル、ホウ酸、亜りん酸からなるめっき液を調製し、5A/dm²の電流密度で30秒間行った。めっきは塩酸で表面の酸化物を除去した未粗化箔のS面に行った。めっき終了後、速やかにチオール系カップリング剤処理を行い銅箔Rを得た。

【0157】〔製造例 64〕Ni-Pめっきの代わりにPdめっきを行った他は製造例63と同様にして銅箔Sを得た。Pdめっきは市販のめっき液（高純度化学製）を用い5A/dm²の電流密度で30秒間行った。

【0158】〔製造例 65〕ジスネットーFの代わり*

表 7

製造例 No.	製造した 銅 箔	使用した銅箔		処理面	合金層	使用した チオール系 カップリング剤
		厚さ (μm)	種 類			
62	銅箔 Q	18	未粗化箔	S面	—	ジスネットーF
63	銅箔 R	18	未粗化箔	S面	Ni-P	ジスネットーF
64	銅箔 S	18	未粗化箔	S面	Pd	ジスネットーF
65	銅箔 T	18	未粗化箔	S面	—	ジスネットーDB
66	銅箔 U	18	未粗化箔	S面	Ni-P	ジスネットーDB
67	銅箔 V	18	未粗化箔	S面	Pd	ジスネットーDB
68	銅箔 W	18	未粗化箔	S面	Ni-P	—

S-330：チッソ石油化学製 γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

ジスネットーF：三協化成製 2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン

ジスネットーDB：三協化成製 6-ジ(n-ブチル)アミノ-2,4-ジメルカプト-1,3,5-トリアジン

【0163】〔従来例 1〕M面にクロメート処理を行い、次いでシランカップリング剤のS-330による処理を行った厚さ35μmの粗化箔（銅箔A）を用いて銅張積層板を作製した。

【0164】積層基材にはガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ（日立化成工業製、商品名：E-67、厚さ0.2mm）を用いた。積層基材8枚と前記銅箔Aとを168℃、5MPaで1時間プレスして一体化した。但し、銅箔AのM面が積層基材に面するようにした。

【0165】この銅張積層板の銅箔の引剥し強さをJIS-C6481に準じて測定した。引剥し強さは銅箔と積層基材との接着力の目安となる。銅張積層板の銅箔面を紙やすり（1000番）で研磨後、1mm幅の銅箔以外の不要な銅箔を除去して試験片とした。なお、不要な銅箔の除去は、1mm幅の接着テープをエッチングレジスト膜として塩化銅エッチング法により行った。

【0166】常態、塩酸浸漬後（濃度18%、室温、1時間浸漬）並びに加熱後（熱風乾燥機中、180℃、48時間放置）の各試験片について、引剥し強さの測定結果を表8に示す。

【0167】常態の引剥し強さは2kN/mであった。なお、JIS規格（C6485）に定める規格値は1.4kN/mであるが、市場で流通しているものは2kN/mと大きくこの値を超えている。

【0168】〔従来例 2〕シランカップリング剤処理を

*にジスネットーDBを用いた他は製造例62と同様にして銅箔Tを得た。

【0159】〔製造例 66〕ジスネットーFの代わりにジスネットーDBを用いた他は製造例63と同様にして銅箔Uを得た。

【0160】〔製造例 67〕ジスネットーFの代わりにジスネットーDBを用いた他は製造例64と同様にして銅箔Vを得た。

【0161】〔製造例 68〕ジスネットーFを用いなかった他は製造例63と同様にして銅箔Wを得た。

【0162】

〔表7〕

行わない他は従来例1と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表8に示す。常態の引剥し強さは1.4kN/mで、シランカップリング剤の効果は0.6kN/mであった。

【0169】〔実施例 1〕過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤イを用いた他は、従来例1と同様にして銅張積層板を作製した。なお、接着剤イはエチレンジエンブテンターポリマをベースポリマとし、過酸化物を含有することから、プレス時の高温でラジカル反応によりベースポリマが架橋、硬化する特性を有する、銅箔AのM面が接着剤イに面するように銅箔A、接着剤イ、積層基材を積層した。引剥し強さを表8に示す。なお、「剥離せず」は、銅箔と接着剤とが強力に接着していて引剥し強さを測定できないことを示す。

【0170】本発明者らの経験では、引剥し強さが3～4kN/m程度の場合には銅箔の剥離は可能なので、「剥離せず」と記載した試験片の引剥し強さは5kN/m以上と推定される。

【0171】常態および加熱後の試験片で銅箔が接着剤から剥離せず、本発明のシランカップリング剤処理と過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤を用いた銅張積層板は、従来のものに比べて飛躍的に接着力が向上していることが分かった。また、同じく塩酸浸漬後の試験片の引剥し強さは5.1kN/mであった。

【0172】〔比較例 1〕接着剤イの代わりに接着剤

トを用いた他は実施例 1 と同様にして銅張積層板を作製した。接着剤トは過酸化物を含まないので、プレス時にベースポリマが架橋、硬化することがない。引剥し強さを表 8 に示す。過酸化物を含まず、接着剤のベースポリマが架橋しない場合には十分な接着力が得られなかった。

【0173】〔比較例 2〕シランカップリング剤処理を行わない他は実施例 1 と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表 8 に示す。シランカップリング剤*

表 8

	銅 箔		接着フィルム		引剥し強さ (kN/m)		
		シランカ ップリン剤		過酸化物	常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
実施例 1	銅箔A	S-330	イ	あ り	剥離せず	5.1	剥離せず
比較例 1	銅箔A	S-330	ト	な し	0.5	0.2	0.3
比較例 2	銅箔B	—	イ	あ り	0.6	0.5	0.2
従来例 1	銅箔A	S-330	—	—	2.0	1.9	1.3
従来例 2	銅箔B	—	—	—	1.4	1.3	1.0

1) 濃度 18%, 室温, 1 時間 2) 180℃, 48 時間

銅 箔: 厚さ 35 μm の粗化箔 接着面: M 面

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0176】〔実施例 2〕M 面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ 35 μm の未粗化箔 (銅箔 C) を用いた他は実施例 1 と同様にして銅張積層板を作製した。

【0177】なお、上記未粗化箔の M 面の表面粗さは 1.0 であった。引剥し強さを表 9 に示す。

【0178】実施例 1 のものと同様に強い接着力を示した。本発明によれば未粗化箔と粗化箔とで接着力の差は認められない。

【0179】〔実施例 3〕シランカップリング剤として S-330 の代わりに S-810 を用いた他は実施例 2 と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表 9 に示す。実施例 2 と同様に強い接着力を示した。

【0180】〔実施例 4〕シランカップリング剤として S-330 の代わりに S-510 を用いた他は実施例 2 と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表 9

表 9

	銅 箔		接着フィルム	引剥し強さ (kN/㎡)		
		シラン カ ップリン剤		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
実施例 2	銅箔C	S-330	イ	剥離せず	4.8	剥離せず
実施例 3	銅箔D	S-810	イ	剥離せず	剥離せず	剥離せず
実施例 4	銅箔E	S-510	イ	剥離せず	剥離せず	1.7
実施例 5	銅箔F	S-210	イ	剥離せず	剥離せず	剥離せず
比較例 3	銅箔C	S-330	—	1.3	1.2	0.7

1) 濃度 18%, 室温, 1 時間 2) 180℃, 48 時間

銅 箔: 厚さ 35 μm の未粗化箔 接着面: M 面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0185】〔実施例 6〕S 面にクロメート処理とシ 50 ランカップリング処理とを施した厚さ 35 μm の未粗化

* 処理がない場合には十分な接着力が得られなかった。

【0174】実施例 1、比較例 1、2 から、実施例 1 の銅張積層板の強力な接着力は、シランカップリング剤により形成された接着性下地と過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤との相乗効果によることが明らかである。

【0175】

【表 8】

※ 9 に示す。実施例 2 と同様に強い接着力を示した。

【0181】〔実施例 5〕シランカップリング剤として S-330 の代わりに S-210 を用いた他は実施例 2 と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表 9 に示す。実施例 2 と同様に強い接着力を示した。

【0182】〔比較例 3〕接着剤を用いない他は実施例 2 と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表 9 に示す。

【0183】接着剤を用いた場合に比べ接着力は弱く、JIS に定める引剥し強さの規格値すら満足しないものであった。なお、従来例 1 との比較から、引剥し強さについての粗化の効果は 0.7 kN/m で、本発明の接着剤を用いない場合には粗化が不可欠ことが分かる。

【0184】

【表 9】

箔（銅箔H）を用いた他は、実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。但し、S面が接着剤に面するようにした。引剥し強さを表10に示す。凹凸の少ないS面を用いても強い接着力が得られた。

【0186】〔実施例7〕クロメート処理とシランカップリング処理を行う前にNi-Mo-Coめっきを行った厚さ35 μ mの未粗化箔（銅箔I）を用いた他は実施例6と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表10に示す。実施例6と同様に強い接着力が得られた。

【0187】〔実施例8〕クロメート処理とシランカップリング処理を行う前にCu-Znめっきを行った厚*

表 10

	銅 箔		接着フィルム	引剥し強さ (kN/m)		
		合 金 層		常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
実施例6	銅箔H	—	イ	剥離せず	2.0	1.6
実施例7	銅箔I	Ni-Mo-Co	イ	剥離せず	2.4	2.6
実施例8	銅箔J	Cu-Zn	イ	剥離せず	2.1	2.5
比較例4	銅箔H	—	—	0.9	0.9	0.7

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔: 厚さ35 μ mの未粗化箔 接着面: S面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0191】〔従来例3〕積層基材に紙基材フェノール樹脂プリプレグ（日立化成工業製: 437F, 厚さ0.2mm）を用いて銅張積層板を作製した。なお、M面にクロメート処理とシランカップリング剤S-330処理を行った厚さ35 μ m粗化箔（銅箔A）のM面に、さらに、ブチラールフェノール樹脂系接着ワニス（日立化成ポリマー製: VP-67）を100 μ mの厚さに塗布し、室温で1時間乾燥後、120℃, 3分間加熱して用いた。その接着剤被膜厚さは27 μ mであった。

【0192】銅箔Aと積層基材とを168℃, 15MPaで1時間プレスして一体化した。但し、銅箔Aの接着剤塗布面が積層基材に面するようにした。この引剥し強さを表11に示す。

【0193】常態の引剥し強さは2.1kN/mである。JIS-C6481に定める規格値は1.4kN/mであるが、市販汎用品は2.0kN/mと大きいもの ※

表 11

	接着フィルム	引剥し強さ (kN/m)		
		常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
実施例9	イ	2.3	2.1	1.7
比較例5	—	0.8	0.5	0.3
従来例3	*	2.1	1.9	1.6

* 従来接着剤塗布

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔A: 厚さ35 μ mの粗化箔 接着面: M面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: 紙基材フェノール樹脂プリプレグ

*さ35 μ mの未粗化箔（銅箔J）を用いた他は実施例6と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表10に示す。実施例6と同様に強い接着力が得られた。

【0188】〔比較例4〕接着剤を用いない他は実施例6と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表10に示す。

【0189】接着剤を用いた場合に比べ接着力は弱く、JISに定める引剥し強さの規格値すら満足しないものであった。

10 【0190】

【表10】

※である。

【0194】〔実施例9〕ブチラールフェノール樹脂系接着ワニスの代わりに前記接着剤イを用いた他は、従来例3と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表11に示す。

【0195】常態の引剥し強さは2.3kN/m、塩酸浸漬後で2.1kN/m、加熱後でも1.7kN/mと十分満足できる接着力を示した。

【0196】〔比較例5〕接着剤イを用いない他は、実施例9と同様にして紙基材銅張積層板を作製した。引剥し強さを表11に示す。接着剤イを用いた場合に比べ接着力は著しく弱く、JIS規格値を満足しないものであった。

【0197】

【表11】

【0198】〔実施例 10〕M面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ35 μ mの未粗化箔（銅箔C）を用いた他は実施例9と同様にして接着剤イを用いて銅張積層板を作製した。引剥し強さを表12に示す。未粗化箔を用いても粗化箔を用いた場合と同様に強い接着力が得られた。

【0199】〔実施例 11～15〕表12従って接着剤ロ～ヘを用いて実施例10と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表12に示す。過酸化水素としてパーブチルP、パーヘキシン25Bのいずれを用いても 10 強い接着力が得られた。

* 表 12

	接 着 フ ィ ル ム			引剥し強さ (kN/m)		
	過 酸 化 剤			常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種	型	量			
実施例 10	イ	パーブチルP	1	2.1	1.8	1.0
実施例 11	ロ	パーブチルP	3	剥離せず	1.6	1.0
実施例 12	ハ	パーヘキシン25B	1	2.0	1.8	0.9
実施例 13	ニ	パーヘキシン25B	3	1.8	1.6	0.9
実施例 14	ホ	パーヘキシン25B	1	1.9	1.7	0.8
実施例 15	ヘ	パーヘキシン25B	3	2.3	1.9	1.0
比較例 6	—	—	—	1.8	1.2	0.7

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%，室温，1時間 2) 180℃，48時間

銅 箔C：厚さ35 μ mの未粗化箔 接着面：M面（シランカップリング剤処理）

積層基材：紙基材フェノール樹脂ブリアレグ

【0203】〔実施例 16〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを施した厚さ35 μ mの未粗化箔（銅箔H）を用いた他は、実施例10と同様にして銅張積層板を作製した。但し、S面が接着剤に面する 30 ようにした。引剥し強さを表13に示す。凹凸の少ないS面を用いているにもかかわらず、M面を凌駕する強い接着力が得られた。

※

表 13

	接 着 フ ィ ル ム	引剥し強さ (kN/m)		
		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
実施例 16	イ	3.6	3.2	1.8
比較例 7	—	0.6	0.5	0.1

1) 濃度18%，室温，1時間

2) 180℃，48時間

銅 箔H：厚さ35 μ mの未粗化箔 接着面：S面（シランカップリング剤処理）

積層基材：紙基材フェノール樹脂ブリアレグ

【0206】〔実施例 17〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18 μ mの未粗化箔（銅箔N）を用いた他は実施例1と同様にして銅張積層板を作製した。但し、S面が接着剤に面するよう 50 にした。引剥し強さを表14に示す。凹凸の少ないS面を用いても強い接着力が得られた。

【0207】〔実施例 18～28〕表14従って接着

* 【0200】〔比較例 6〕接着剤を用いない他は実施例10と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表12に示す。接着剤を用いた場合に比べ接着力は弱く、JIS規格値すら満足しないものであった。

【0201】なお、従来例3との比較から引剥し強さについての粗化の効果は0.8kN/mで、本発明の接着剤を用いない場合、即ち、従来のブチラールフェノール樹脂系接着剤を用いる接着方法では、粗化が不可欠であることが分かる。

【0202】

【表12】

※ 【0204】〔比較例 7〕接着剤を用いない他は実施例16と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表13に示す。接着剤を用いたものに比べ接着力は著しく弱い。

【0205】

【表13】

剤ロ～レを用いた他は実施例17と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表14に示す。共架橋剤を含む接着剤チ～レを用いた場合、接着剤リを除き実施例17に比べて塩酸浸漬後、加熱後の引剥し強さが向上し、共架橋剤の効果があることが分かった。

【0208】

【表14】

表 14

実施例	接 着 フ ィ ル ム					引剥し強さ (kN/m)		
	共 架 橋 剤		過 酸 化 物			常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種 類	量	種 類	量				
17	イ	—	—	—	1	剥離せず	1.7	1.5
18	ロ	—	—	—	3	剥離せず	1.9	1.4
19	チ	トリアリ	1	チルP	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
20	リ	ルイソシ	1		3	2.0	1.6	1.5
21	ヌ	アヌレー	3		1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
22	ルト	ト	3		3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
23	ヲ	液状バリ	10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
24	ワ		10	シン25	3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
25	カ		20	B	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
26	コ		20		3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
27	タ		20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
28	レ		20	チルP	3	剥離せず	剥離せず	剥離せず

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面(シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0209】〔実施例 29～40〕エチレン-α-オレフィンコポリマ(三井石油化学工業製: タフマーA-4085)をベースポリマとする接着剤ソ〜ヤを用いた他は実施例17～28と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表15に示す。飽和の樹脂をベースポリマとして用いても、実施例17～28と同様に強い接*

*着力が得られた。また、実施例32を除いては、実施例19～28と同様に共架橋剤により塩酸浸漬後、加熱後の引剥し強さが向上することが分かった。

【0210】

【表15】

表 15

実施例	接 着 フ ィ ル ム					引剥し強さ (kN/m)		
	共 架 橋 剤		過 酸 化 物			常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種 類	量	種 類	量				
29	ソ	—	—	—	1	剥離せず	1.9	1.7
30	ツ	—	—	—	3	剥離せず	1.8	1.6
31	ネ	トリアリ	1	チルP	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
32	ナ	ルイソシ	1		3	2.0	1.6	1.5
33	ラ	アヌレー	3		1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
34	ム	ト	3		3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
35	ウ	液状バリ	10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
36	キ		10	シン25	3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
37	ノ		20	B	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
38	オ		20		3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
39	ク		20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
40	ヤ		20	チルP	3	剥離せず	剥離せず	剥離せず

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面(シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0211】〔実施例 41〕M面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18μmの未粗化箔(銅箔L)を用いた他は実施例2と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表16に示す。厚さ

35μmの未粗化箔(銅箔C)のM面と同様に強い接着力が得られた。

【0212】〔実施例 42～48〕接着剤イの代わりに接着剤ソ〜テを用いた他は実施例41と同様にして銅

張積層板を作製した。引剥し強さを表16に示す。いずれの接着剤を用いた場合も実施例41と同様に強い接着力が得られた。

*【0213】

【表16】

*

表 16

実施例	接 着 フ ィ ル ム		引剥し強さ (kN/m)		
		樹 脂	常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
41	イ	エチレンブテンジエンターポリマ	剥離せず	4.8	剥離せず
42	ソ	エチレン- α -オレフィンコポリマ	剥離せず	4.2	2.1
43	マ	エチレンプロピレン ジエンターポリマ	剥離せず	4.8	2.6
44	ケ	シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン	剥離せず	3.8	2.4
45	フ	スチレンブタジエンゴム	剥離せず	2.3	1.2
46	コ	ニトリルブタジエンゴム	剥離せず	3.6	2.1
47	エ	ポリブタジエンゴム	3.4	3.2	1.2
48	テ	ポリイソブレンゴム	剥離せず	3.6	1.7

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔L: 厚さ18 μ mの未粗化箔 接着面: M面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0214】〔実施例 49～56〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18 μ mの未粗化箔 (銅箔N) を用いた他は実施例41～48と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表1※

※7に示す。いずれも強い接着力が得られた。

【0215】

【表17】

表 17

実施例	接 着 剤		引剥し強さ (kN/m)		
		樹 脂	常 態	塩酸浸漬後 1)	加熱後 2)
49	イ	エチレンブテンジエンターポリマ	剥離せず	2.0	1.6
50	ソ	エチレン- α -オレフィンコポリマ	剥離せず	2.0	1.6
51	マ	エチレンプロピレン ジエンターポリマ	剥離せず	2.0	1.4
52	ケ	シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン	剥離せず	2.0	1.6
53	フ	スチレンブタジエンゴム	剥離せず	2.0	1.6
54	コ	ニトリルブタジエンゴム	剥離せず	2.0	1.6
55	エ	ポリブタジエンゴム	3.1	2.3	0.9
56	テ	ポリイソブレンゴム	3.6	2.0	1.6

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18 μ mの未粗化箔 接着面: S面 (シランカップリング剤処理)

積層基材: ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグ

【0216】〔実施例 57～67〕積層基材としてシアン酸エステル系化合物、ビスマレイミド系化合物およびエポキシ樹脂とがガラス布に含浸されたBトレジンプリプレグ (三菱ガス化学工業製、品番: CCL-H810, 厚さ0.1mm) を用いて銅張積層板を作製した。

【0217】銅箔はS面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18 μ mの未粗化箔 (銅箔N) を用い、接着剤には実施例1と同じく接着剤イを用いた。Bトレジンプリプレグは16枚用い、銅箔およ

び接着剤をその上に積層後、圧力1MPaで100℃, 10分間プレスした後、プレス圧力を4MPaまで上昇すると共に185℃まで昇温し同温度で1時間保持し銅張積層板を作製した。銅箔の引剥し強さを表18に示す。いずれの場合も強い接着力のものが得られた。

【0218】〔比較例 8〕接着剤を用いない他は実施例57と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表18に示す。接着剤を用いたものに比べ接着力は著しく弱い。

【0219】

* * 【表18】

表 18

実施例	接 着 フ ィ ル ム				引剥し強さ (kN/m)		
	共架橋剤		過酸化物		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
	種 類	量	種 類	量			
57	テ	トリアリ	1		1	剥離せず	剥離せず
58	リ	ルイソシ	1	パーブ	3	2.4	1.7
59	ヌ	アタレー	3	チルP	1	剥離せず	剥離せず
60	ルト		3		3	3.6	3.1
61	ラ		10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず
62	ワ	液状ポリ	10	シン25	3	剥離せず	剥離せず
63	カ	ブタジエ	20	B	1	剥離せず	剥離せず
64	コン		20		3	剥離せず	剥離せず
65	タ		20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず
66	レ		20	チルP	3	剥離せず	剥離せず
比較例 8	—	—	—	—	—	0.5	0.2

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面(シランカップリング剤処理)

積層基材: BTレジンプリプレグ

【0220】〔実施例 68〕S面にクロメート処理とシランカップリング剤処理とを行った厚さ18μmの未粗化箔(銅箔N)と接着剤チを用いて、表19に示すポリイミドフィルム/接着剤/銅箔の三層構造の銅張ポリイミドフィルムのテープを作製した。このテープは液晶表示素子とその駆動回路の接続や、高密度実装が要求されるASIC素子のプリント基板への接続用に使用されるTAB技術に適用されるものである。

【0221】但し、本実施例では、接着剤チを100℃で、静加重により厚さ20μmのフィルムに延伸して使用した。この接着剤を厚さ25μmのポリイミドフィルム(デュボン製、商品名: カプトン)に重ね、次いで、銅箔のS面が上記接着剤に接するように重ねて180℃、3Mpaで一体化し、銅張ポリイミドフィルムとした。

【0222】上記の銅張ポリイミドフィルムについて引剥がし強さの測定を試みたが、銅箔を引剥すことはできなかった。

【0223】本発明の接着剤を用いることにより、表面の凹凸が少ないS面を用いた銅張ポリイミドフィルムを製造することができる。これは微細配線の形成とともに高周波回路用に好適である。

【0224】〔実施例 69~77〕接着剤チの代わりに接着剤リ〜レを用いた他は実施例68と同様にして、表19に示す銅張ポリイミドフィルムを作製した。引剥がし強さの測定を試みたが、実施例68と同様に銅箔を引剥すことはできなかった。

【0225】〔比較例 9〕接着剤チとポリイミドフィルムの代わりにデュボン社製アクリル樹脂系接着剤付ポリイミドフィルム(パイラックスLFO110)を用いて銅張ポリイミドフィルムを作製した。引剥がし強さを表19に示すが、本発明の接着剤を用いたものに比べて低いものであった。

【0226】

【表19】

表 19

実施例	接 着 フ ィ ル ム					引剥し強さ (kN/m)		
		共架橋剤		過酸化物		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
		種 類	量	種 類	量			
68	チ	トリアリ	1	パーブ チルP	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
69	リ	ルイソシ	1		3	2.2	1.5	1.4
70	ヌ	アヌレー	3		1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
71	ルト		3		3	2.2	2.1	1.3
72	ヲ	液状ポリ ブタジエ ン	10	パーヘキ	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
73	ワ		10	シン25	3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
74	カ		20	B	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
75	ヨ		20		3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
76	タ		20	パーブ	1	剥離せず	剥離せず	剥離せず
77	レ		20	チルP	3	剥離せず	剥離せず	剥離せず
比較例9	-	-	-	-	-	1.2	1.1	0.1

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔N: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面(シランカップリング剤処理)

積層基材: ポリイミドフィルム

【0227】〔実施例 78〕実施例1の銅張積層板の表面(S面)を化学研磨液(三菱ガス化学製、商品名: CPB-60)に、40℃、20秒間浸漬し、表面を清浄にした。水洗後、クロメート処理液とシランカップリング剤(S-330)により処理した。この銅張積層板に接着剤イを重ね、次いでチオール系カップリング剤であるジスネットーFでS面を処理した厚さ18μmの銅箔Qを積層し、実施例1の条件でプレスして銅張積層板を作製した。なお、接着に用いた面はS面である。チオール系カップリング剤で処理した銅箔Qの引剥し強さを表20に示す。

【0228】シランカップリング剤の代わりにチオール系カップリング剤を用いた場合も強い接着力が得られた。

【0229】また、この銅箔を260℃の半田浴に60秒間浸漬しても、銅箔の剥離やふくれ等の異常は認めら*

20*れなかった。

【0230】以上のことから、チオール系カップリング剤は、銅箔表面の金属銅そのものと接着剤とを強固に接着することが分かった。

【0231】〔実施例 79~83〕銅箔Qの代わりに銅箔R~Vを用いた他は実施例78と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表20に示す。実施例78と同様に強い接着力が得られた。

【0232】〔比較例 10〕チオール系カップリング剤による処理を行わなかった他は、実施例78と同様にして銅張積層板を作製した。引剥し強さを表20に示す。処理を行わなかったことにより接着力は著しく低いものであった。

【0233】

【表20】

表 20

	銅 箔			引剥し強さ (kN/m)		
	合金層	チオール系カ ップリング剤		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
実施例78	Q	-	ジスネットーF	3.3	2.2	2.8
実施例79	R	Ni-P	ジスネットーF	3.2	2.1	5.4
実施例80	S	Pd	ジスネットーF	4.3	2.9	4.9
実施例81	T	-	ジスネットーDB	2.5	2.1	2.1
実施例82	U	Ni-P	ジスネットーDB	2.8	2.3	4.9
実施例83	V	Pd	ジスネットーDB	2.9	2.8	3.9
比較例10	W	Ni-P	(処理なし)	0.5	0.3	0.4

1) 濃度18%, 室温, 1時間 2) 180℃, 48時間

銅 箔: 厚さ18μmの未粗化箔 接着面: S面

【0234】〔実施例 84〕シランカップリング剤を添加した過酸化物硬化性樹脂組成物からなる接着剤モ

と、S面にNi-Pめっきとクロメート処理を行ない、シランカップリング剤処理を行わない厚さ18μmの

未粗化箔（銅箔W）とを厚さ0.2mmのケイ素鋼板の片面に張り合わせ、180℃、3MPaで一体化してメタルコア銅張積層板を作製した。但し、ケイ素鋼板は表面を紙ヤスリ（2000番）で研磨し、クロメート処理液に室温で10秒間浸漬する前処理を施した。

【0235】上記メタルコア銅張積層板の引剥し強さは引剥すことができないほど大きかった。更に、このメタルコア銅張積層板の銅箔面（M面）にチオール系カップリング剤を含む接着剤アを重ね、次いで銅箔WのS面が接着剤に面するように重ねて、同一条件でプレスした。10

【0236】このメタルコア銅張積層板の上層の銅箔の引剥し強さを表21に示す。また、これを260℃の半田浴に60秒間浸漬したが異常は全く認められなかつ *

表 21

	接 着 フ ィ ル ム				引剥し強さ (kN/㎡)		
		チオール系カ ップリング剤	過 酸 化 物		常 態	塩酸浸漬 後 1)	加 熱 後 2)
			種 類	量			
実施例 84	ア	ジスネット-F	パーブチ	1	3.3	2.2	2.8
実施例 85	サ	ジスネット-F	ルP	3	3.2	2.1	3.4
実施例 86	キ	ジスネット-F	パーヘキシ	1	3.3	2.9	2.9
実施例 87	ユ	ジスネット-F	ン25B	3	2.3	2.9	3.1
実施例 88	メ	ジスネット-DB	パーブチ	1	2.5	2.1	2.1
実施例 89	ミ	ジスネット-DB	ルP	3	2.8	2.3	2.9
実施例 90	シ	ジスネット-DB	パーヘキシ	1	2.9	2.3	3.1
実施例 91	エ	ジスネット-DB	ン25B	3	2.9	2.3	3.2
比較例 11	ヒ	ジスネット-F	—	—	0.4	0.3	0.2

量：ベースポリマ100重量部に対する配合量

1) 湿度18%、室温、1時間 2) 180℃、48時間

銅 箔W：厚さ18μmの未粗化箔 接着面：S面

【0240】以上詳述したように本発明は、従来のような黒化処理は不要となり、生産工程の合理化に大きく寄与するものである。

【0241】〔実施例 92〕実施例28の接着剤を用い、銅箔と接着剤と積層基材の組合せで両面銅張積層板を作成した。積層基材のガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグを2枚積層したものの両面に接着剤を重ね、その上に銅箔のS面が接着剤に接するよう重ねてプレス一体化して両面銅張積層板とした。

【0242】上記の両面銅張積層板を用いて両面プリント回路板を作成した。両面銅張積層板を化学研磨液（三菱ガス化学製、CPB-60）に40℃で20秒間浸漬し、油分や酸化物を除去して清浄な表面とした。水洗、乾燥後、ネガ型ドライフィルムのH-N240-40（日立化成工業製、厚さ40μm）を、120℃、0.2MPaで片面にラミネートした。

【0243】これにネガフィルムをマスクとし、ドライフィルムに紫外光を照射して光硬化した。紫外光の未露光部の未硬化部を希薄な炭酸ナトリウム水溶液で溶解、除去し、最小線幅が40μmである回路パターンを有するエッチングレジストを形成した。

*た。

【0237】〔実施例 85～91〕接着剤アの代わりに接着剤サ～エを用いた他は実施例84と同様にしてメタルコア銅張積層板を作製した。引剥し強さを表21に示す。実施例85と同様に強い接着力が得られた。

【0238】〔比較例 11〕接着剤アの代わりに過酸化化物を含まない接着剤ヒを用いた他は実施例84と同様にしてメタルコア銅張積層板を作製した。引剥し強さを表21に示す。実施例84のものに比べ著しく接着力の弱いものであった。

【0239】

【表21】

【0244】次に、塩化銅エッチング法によりエッチングレジストで被覆されていない銅箔を除去し、回路パターンを形成した。この回路銅箔の断面形状を観察したところ、線幅40μmの部分では積層基材に接する下部で39μm、上部で32μmであった。

【0245】次いで、この回路を形成した両面プリント回路板を用いて4層の多層プリント回路板を作製した。

【0246】上記両面プリント回路板をクロメート処理液に室温で10分間浸漬する前処理を施した。次いでシランカップリング剤処理液に浸漬し、乾燥した。これに接着剤フィルムを重ね、その上に前記のプリプレグを2枚、接着剤フィルムを順次重ねて、さらに回路形成面を下にして両面プリント回路板を重ねて、前記と同様の条件でプレスして一体化した。この4層の多層プリント回路板を260℃の半田浴に60秒間浸漬したが、異常は全く認められなかった。

【0247】

【発明の効果】本発明は、前記カップリング剤と銅箔との化学結合により形成された接着性下地と、過酸化物硬化性樹脂とにより強力な接着力が得られることから、従来使用できなかった未粗化箔を用いた銅張積層板を提供

することができる。また、粗化が困難な圧延銅箔に対しても強固な接着力が付与でき、圧延銅箔の銅張積層板への利用が可能となる。

【0248】平滑な銅箔の使用は異物の付着、製造時のしわの発生が少なく、高品質の銅張積層板を提供できる。特に、接着剤として用いるエチレン- α -オレフィンジエンターポリマは耐トラッキング性に優れており、従来のブチラール-フェノール系接着剤における耐トラッキング性向上のための、無機系添加剤やメラミン類の添加が不要となり、これら添加剤による銅箔の滑りの悪さや接着剤の塗布むらが改善され、作業性と品質を向上することができる。

【0249】また、本発明の接着剤は、フィルム化も容易で銅箔の接着面へ積層、加圧することで接着可能なことから、塗布に比べて銅張積層板の生産性を向上することができる。

【0250】また、エッチングによるプリント回路板の*

*回路形成時における銅残りがなくなるため、検査工程が簡略化され、歩留り向上とファインパターン化に大きく寄与する。粗化处理しない接着面が平滑な銅箔を用いた本発明の銅張積層板は、エッチングによる回路加工の限界と云われる線間距離100 μ m幅に対し、20 μ m幅(18 μ m厚)の回路加工が可能である。

【0251】更に、銅箔のS面にも積層基材を強力に接着できることから、多層プリント回路板の製造に際して、従来から行なわれてきた黒化处理が不要となり、製造工程を大幅に合理化できる。更にまた、銅箔と積層基材との界面に酸化銅や亜酸化銅が存在しないので、耐薬品性にも優れている。

【0252】また、表裏共に平滑面の銅箔が使用でき、高周波信号のエネルギー損失や波形の乱れを小さくできるので、今後の高周波用プリント回路基板の展開に大きく寄与する。

フロントページの続き

(72)発明者 成島 良一
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72)発明者 飯田 拓也
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72)発明者 遠藤 安浩
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内